

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-208369

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月17日

C 09 C 1/04  
C 08 K 3/22  
C 09 D 7/12  
C 09 K 3/00

PAE  
KAE  
PSL  
104

7038-4J  
6770-4J  
7107-4J  
6779-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 紫外線吸収無機顔料

⑯ 特 願 平1-30355

⑰ 出 願 平1(1989)2月8日

⑱ 発 明 者 藤 原 輝 男 福島県いわき市若葉台1丁目27-11  
⑱ 発 明 者 山 本 博 文 福島県いわき市小名浜字神成塚10  
⑲ 出 願 人 堺化学工業株式会社 大阪府堺市戎島町5丁1番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

紫外線吸収無機顔料

## 2. 特許請求の範囲

1. 比表面積が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である酸化亜鉛を有効成分とすることを特徴とする紫外線吸収無機顔料。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、紫外線吸収能が要求される分野、例えばプラスチック、塗料、インキ等に配合される紫外線吸収無機顔料に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

従来、例えば塗料の主成分をなすポリマーの紫外線による分解を防止するために、紫外線吸収能を有する体質顔料すなわち紫外線吸収顔料が用いられている。

紫外線吸収顔料としては、有機顔料と無機顔料とがあるが、有機溶媒に対して不溶であり、また耐熱性に優れる無機顔料は、独自の利用分野を有

している。例えば、陶磁器の着色には必要不可欠なものであり、プラスチック、塗料、インキなどの分野にも、幅広い用途を有している。

紫外線吸収無機顔料としては、酸化亜鉛、酸化チタンなどが挙げられるが、酸化亜鉛、とりわけフランス法による高純度酸化亜鉛が、白色顔料中最も大きい紫外線吸収能を有することから、汎用されている。

従来、紫外線吸収無機顔料として広く用いられている酸化亜鉛は、比表面積が  $3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  のものであった。

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

しかしながら、比表面積  $3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  の酸化亜鉛の紫外線吸収能は未だ充分とは言えない。

また、可視光の透過率が低いため、製品に透明性が要求される例えばメーキャップ化粧料などの用途には、適さないという問題がある。

本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、従来の紫外線吸収無機顔料に比べて紫外線吸収能に優れ、しかも

可視光の透過率が高いため、製品の透明性を損わない紫外線吸収無機顔料を提供するにある。

#### <課題を解決するための手段及び作用>

上記目的を達成するための本発明に係る紫外線吸収無機顔料は、比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である酸化亜鉛を有効成分とするものである。ここで、比表面積の値はBET吸着法に基づいて測定された値である。

このように比表面積が特定範囲の酸化亜鉛に特定したのは、比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、少なくとも可視光透過率及び紫外線吸収率のいずれか一方が低下してしまうからである。

酸化亜鉛の製造方法としては、フランス法、湿式法などがあるが、既述したように、不純物の混じらない高純度の酸化亜鉛を得るためには、フランス法が最適である。

このフランス法は、熔融させた金属亜鉛をレトルトの中で $1000^\circ\text{C}$ 程度に加熱し、発生する亜鉛蒸気を空気を用いて酸化し、生成した酸化亜鉛を送風機で空冷管に送って冷却し、コレクター及

— 3 —

のではない。

#### (実施例1)

金属亜鉛蒸気を $1.0 \text{ kg}/\text{時}$ の流速で流し、これに $1.8 \text{ N m}^3/\text{分}$ 程度の割合で空気を吹き付けて酸化し比表面積 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛を調製した。

次いで、ニトロセルロース $6.3 \text{ g}$ をトルエン $8.9 \text{ g}$ 、イソプロパノール $8.9 \text{ g}$ 及び酢酸エチル $8.9 \text{ g}$ からなる混合溶媒に溶かしてバインダー溶液を調製した。

次いで、容量 $100 \text{ ml}$ のガラス容器に、先に調製した酸化亜鉛微粒子 $3 \text{ g}$ 、バインダー溶液 $3 \text{ g}$ 、ジオクチルフタレート $3 \text{ g}$ 、直径 $3 \text{ mm}$ の球形のガラスビーズ $90 \text{ g}$ をこの順に入れて、ペイントシューカーに $60$ 分間かけて均一に分散させ塗料を作製した。

この塗料を厚さ $30 \mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルムに#4バーコーターにて塗布し、フィルム上に塗膜を形成した。

この塗膜形成フィルムの可視光透過率及び紫外

— 5 —

びバグフィルターで分離、捕集する方法である。

本発明においては、比表面積は大きい方が好ましいが、フランス法による場合、比表面積が $30$ を超えるものは現在のところ得られていない。

フランス法により比表面積が $20 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛を得るには、金属亜鉛蒸気を一定流速例えば $0.5 \sim 1.5 \text{ kg}/\text{時}$ で流し、これに例えば $1.8 \text{ N m}^3/\text{分}$ 程度の割合で空気を吹き付けられ

ばよい。

なお、湿式法を用いた場合、比表面積 $70$ 程度のものも得ることが可能である。

湿式法は、塩化亜鉛溶液にソーダ灰を加えて液中に塩基性炭酸亜鉛を沈澱させ、水洗、乾燥後、仮焼する方法である。この方法によると、粒子径が非常に小さく比表面積が大きいものが得られるが、炭酸イオンが不純物として残留するという欠点がある。

#### <実施例>

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。但し、本発明は下記の実施例に限定されるも

— 4 —

線吸収率を分光光度計（日立社製、型式：100-10）にて測定した。

なお、分光光度計の紫外部の吸収波長は $370 \text{ nm}$ を、また可視部の吸収波長は $520 \text{ nm}$ を用いた。

上記各操作は全て常温で行った。

#### (比較例1)

比表面積 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛微粒子 $3 \text{ g}$ に代えて市販されている、比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛微粒子（堺化学工業社製、微細亜鉛華） $3 \text{ g}$ を配合したこと以外は、実施例1と同様にして塗料の作製、塗膜形成、可視光透過率及び紫外線吸収率の測定を行った。

#### (比較例2)

比表面積 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛微粒子 $3 \text{ g}$ に代えて市販されている、比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛微粒子（堺化学工業社製、亜鉛華1号特製） $3 \text{ g}$ を配合したこと以外は、実施例1と同様にして塗料の作製、塗膜形成、可視光透過率及び紫外線吸収率の測定を行った。

— 6 —

上記各塗料の可視光透過率(%)及び紫外線吸収率(%)を、表に示す。

表

	比表面積	可視光 透過率	紫外線 吸収率
酸化亜鉛	25	76	91
酸化亜鉛	10	35	99
酸化亜鉛	5	30	69

表より明らかなように、紫外線吸収無機顔料として比表面積  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  の酸化亜鉛を配合した場合は、可視光透過率及び紫外線吸収率ともに高いのに対して、比表面積  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  のものを配合した場合は、紫外線吸収率は高いものの可視光透過率が低く、また比表面積  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  のものを配合した場合は、可視光透過率及び紫外線吸収率ともに低いことが分る。

#### < 発明の効果 >

本発明に係る紫外線吸収無機顔料は、紫外線吸収能に優れ、また高い可視光透過率を有する等、本発明は優れた特有の効果を奏する。

**JP (Kokai) 2-208369**

**Published on August 17, 1990**

**Filed by Sakai Chemical Industry Co.**

**Filed on February 8, 1989**

**Inventor: T. Fujiwara and H. Yamamoto**

### **Specification**

#### **1. Title of Invention**

Ultraviolet-absorbing inorganic pigment

#### **2. Claim**

1. Ultraviolet-absorbing inorganic pigment featured in that its effective component is zinc oxide with specific surface area  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  or higher.

#### **3. Detailed Description of the Invention**

##### **[Area of application in industry]**

The present invention relates to ultraviolet-absorbing inorganic pigment compounded in, for example, plastics, paint, ink, etc. in the area that requires ultraviolet absorbing power.

##### **[Conventional technology]**

Conventionally, for example, in order to prevent decomposition of polymer used as the main component of paint by ultraviolet ray, used has been the filler that has ultraviolet-absorbing power, namely, ultraviolet-absorbing pigment.

There are organic pigment and inorganic pigment as the ultraviolet absorbing pigment, and the inorganic pigment has unique application areas since it is insoluble in organic solvent and also excellent in heat resistance. For example, it is essential for coloring porcelain and ceramics, and also it has wide applications in such areas as plastics, paint, ink, etc.

The ultraviolet-absorbing pigment can be zinc oxide, titanium oxide, etc. and zinc oxide, in particular the high purity zinc oxide by France method, has been widely used since it has the highest ultraviolet-absorbing power among white pigments.

Zinc oxide that has been used widely as the ultraviolet-absorbing inorganic pigment in the past is the one that has the specific surface area of  $3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

##### **[Problems to be solved by the invention]**

However, the ultraviolet-absorbing power of zinc oxide with the specific surface area  $3 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$  has not necessarily been sufficient.

Also, since its transmittance of visible light is low, it has a problem in that it cannot be used in such applications as, for example, makeup cosmetics, etc. that requires transparency in the product.

The present invention has been achieved in the light of the aforesaid situation, and its object is to provide ultraviolet-absorbing inorganic pigment that is superior in ultraviolet-absorbing power as compared to the conventional ultraviolet-absorbing inorganic pigment, and yet transparency of the product is not impaired since its transmittance of visible light is high.

[Method to solve the problems and function]

In order to achieve the aforesaid object, the ultraviolet-absorbing inorganic pigment according to the present invention has zinc oxide of the specific surface area  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  or higher as the effective component. Here, the value of the specific surface area is the one measured by BET adsorption method.

The reason for specifying zinc oxide with the specific surface area in a particular range is that, if the specific surface area is lower than  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , at least either one of the visible light transmittance and ultraviolet-absorbing power is impaired.

There are France method, wet method, etc. as the manufacturing method of zinc oxide, but as mentioned in the foregoing, France method is the best in order to obtain zinc oxide of high purity.

This France method is the method in which molten metallic zinc is heated to  $1000^\circ\text{C}$  level in a retort, zinc vapor generated is oxidized by air, zinc oxide formed is transferred to an air-cooling tube by using a blower for cooling, and separated and collected by using a collector and bag filter.

In the present invention, the specific surface area is the higher, the more desirable, but to date, zinc oxide with the specific surface area exceeding  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  has not been obtained by France method.

In order to obtain zinc oxide of the specific surface area  $20 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$  by France method, metallic zinc vapor is flowed at a constant flow rate, for example,  $0.5 \sim 1.5 \text{ kg/hour}$ , and air is blown to this at a rate, for example,  $1.8 \text{ Nm}^3/\text{min}$  level.

Incidentally, if the wet method is used, it is possible to obtain zinc oxide of the specific surface area  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  level.

The wet method is the method in which soda ash is added to zinc chloride solution to precipitate basic zinc carbonate, which is then water-washed, dried, and calcined. Although it is possible to obtain zinc oxide of very fine particle size and high specific surface area by this method, there is a fault that carbonate ions remain as the impurity.

[Examples]

In the following, the present invention is explained in detail by using examples. However, the present invention is by no means limited by the following examples. (Example 1)

Zinc oxide of the specific surface area  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  was prepared by flowing metallic zinc vapor at a flow rate of  $1.0 \text{ kg/hour}$  and blowing air to this at a rate of  $1.8 \text{ Nm}^3/\text{min}$  level for oxidation.

Subsequently, a binder solution was prepared by dissolving nitrocellulose  $6.3 \text{ g}$  in a solvent mixture of toluene  $8.9 \text{ g}$ , isopropanol  $8.9 \text{ g}$ , and ethyl acetate  $8.9 \text{ g}$ .

Then, a paint was fabricated by putting 3 g of zinc oxide fine particles prepared in the foregoing, binder solution 33 g, dioctyl phthalate 3 g, and spherical glass beads of 3 mm in diameter 90g in this order into a glass container of 100 ml in volume, and dispersing uniformly by using a paint shaker for 60 minutes.

This paint was coated on polypropylene film 30  $\mu\text{m}$  thick by using #4 bar coater, and thus, the paint coat was formed on the film.

Visible light transmittance and ultraviolet absorption of this coated film were measured by a spectrophotometer (manufactured by Hitachi, model : 100-10).

Incidentally, 370 nm was used as the absorption wavelength in the ultraviolet region of the spectrophotometer, and 52 nm as the absorption wavelength in the visible region.

All of the aforesaid operations were carried out at room temperature.

(Comparison example 1)

A paint was fabricated in the same way as the example 1 except that 3 g of zinc oxide fine particles of the specific surface area 10  $\text{m}^2/\text{g}$  available on the market (manufactured by Sakai Chemical Industry, Fine Zinc White) was compounded instead of 3 g of zinc oxide fine particles of the specific surface area 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , and visible light transmittance and ultraviolet absorption of the coated film were measured.

(Comparison example 2)

A paint was fabricated in the same way as the example 1 except that 3 g of zinc oxide fine particles of the specific surface area 5  $\text{m}^2/\text{g}$  available on the market (manufactured by Sakai Chemical Industry, Zinc White Number 1) was compounded instead of 3 g of zinc oxide fine particles of the specific surface area 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , and visible light transmittance and ultraviolet absorption of the coated film were measured.

The visible light transmittance (%) and the ultraviolet absorption (%) of the aforesaid paints are shown in the Table.

Table

	Specific surface area	Visible light transmittance	Ultraviolet absorption
Zinc oxide	25	76	91
Zinc oxide	10	35	99
Zinc oxide	5	30	69

As is clear in the Table, whereas both the visible light transmittance and the ultraviolet absorption were high when zinc oxide of the specific surface area 25  $\text{m}^2/\text{g}$  was compounded as the ultraviolet-absorbing inorganic pigment, the ultraviolet absorption was high but the visible light transmittance was low when the one with the specific surface area 10  $\text{m}^2/\text{g}$  was compounded, and also, both the visible light transmittance and the ultraviolet absorption were low when the one with the specific surface area 5  $\text{m}^2/\text{g}$  was compounded.

[Effect of the invention]

The ultraviolet-absorbing inorganic pigment according to the present invention is excellent in ultraviolet absorbing power, and also, has high visible light transmittance, and thus, the present invention presents excellent and unique effects.